

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
10 de Enero de 2008 (10.01.2008)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2008/003808 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C22B 7/02 (2006.01) C22B 41/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2007/000397

(22) Fecha de presentación internacional:
29 de Junio de 2007 (29.06.2007)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200601811 3 de Julio de 2006 (03.07.2006) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD DE SEVILLA [ES/ES]; OTRI-Universidad de Sevilla, Pabellón de Brasil, Paseo de las Delicias s/n, E-41013 Sevilla (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **ARROYO TORRALBO, Fátima** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Química y Ambiental, E.T.S. Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES). **FERNÁNDEZ PEREIRA, Constantino** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Química y Ambiental, E.T.S. Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES). **QUEROL CARCELLER, Javier** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Química y Ambiental, E.T.S. Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES). **FONT PIQUERAS, Oriol** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Química y Ambiental, E.T.S. Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES). **COCA LLANO, M^a Pilar** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Química y Ambiental, E.T.S. Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES).

Sevilla (ES). **CHIMENOS RIBERA, Josep M^a** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Química y Ambiental, E.T.S. Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES). **FERNÁNDEZ RENNA, Ana Inés** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería Química y Ambiental, E.T.S. Ingenieros Industriales, Camino de los Descubrimientos s/n, E-41092 Sevilla (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE RECOVERY OF GERMANIUM PRESENT IN COAL ASH

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DEL GERMANIO PRESENTE EN CENIZAS DE CARBÓN

(57) Abstract: The invention relates to a hydrometallurgical method for the recovery of germanium present in coal ash, which comprises three steps, namely: 1) leaching of the ash in order to obtain an aqueous Ge solution; 2) liquid/liquid extraction with a system formed with catechol as a Ge complexing agent and joined to an organic extractant formed by a fatty amine or a quaternary ammonium compound in a suitable solvent, said system acting selectively on the Ge, separating said Ge from other metals and concentrating same 100 times in relation to the initial aqueous solution (leachate); and 3) precipitation of the Ge such as to produce a solid marketable Ge product of high purity following separation and calcination.

(57) Resumen: El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación del germanio presente en cenizas de carbón que implica tres etapas: 1) lixiviación de la ceniza para obtener una disolución acuosa de Ge; 2) extracción líquido-líquido con un sistema formado por catecol como agente complejante del Ge, unido a un extractante orgánico constituido por una amina grasa o un compuesto de amonio cuaternario en un disolvente adecuado; dicho sistema actúa de forma selectiva sobre el Ge, separándolo de otros metales y concentrándolo unas 100 veces con respecto a la solución acuosa de partida (lixiviado), y 3) precipitación del Ge para dar finalmente, tras su separación y calcinación, un producto sólido comercializable de Ge de gran pureza.



WO 2008/003808 A1

TÍTULO

Procedimiento para la recuperación del germanio presente en cenizas de carbón

5

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación del germanio presente en cenizas de carbón que implica tres etapas: 1) lixiviación de la ceniza para obtener una disolución acuosa de Ge; 2) extracción líquido-líquido con un sistema formado por catecol como agente complejante del Ge, unido a un extractante orgánico constituido por una amina grasa o un compuesto de amonio cuaternario en un disolvente adecuado; dicho sistema actúa de forma selectiva sobre el Ge, separándolo de otros metales y concentrándolo unas 100 veces con respecto a la solución acuosa de partida (lixiviado), y 3) precipitación del Ge para dar finalmente, tras su separación y calcinación, un producto sólido comercializable de Ge de gran pureza.

20

ESTADO DE LA TÉCNICA

La abundancia estimada de germanio (Ge) en la corteza terrestre se encuentra comprendida en el rango 1-7 ppm, pero su extracción no es sencilla, ya que se encuentra bastante disperso y sólo se encuentra concentrado en algunos minerales como la germanita o la renierita. Aunque actualmente casi todo el germanio producido se recupera como un subproducto del refinado del Zn, los carbones ricos en germanio han recobrado importancia, debido al agotamiento de algunas menas de germanio [*Van Lier, R.J.M.; Dreisinger, D.B. Sep. Processes Proc. Symp. (1995). 203-24*]. Las cenizas que resultan de la utilización del carbón como combustible contienen una concentración de Ge unas diez veces mayor que la del carbón original; sin embargo, una buena cantidad de estas cenizas no se utilizan actualmente para nada. Las centrales térmicas de carbón producen, en general, unas cenizas volantes en las que se concentran muchos metales valiosos, como por ejemplo Ge, que pueden llegar a justificar su recuperación.

El Ge generalmente se recupera después de una primera etapa de lixiviación de la ceniza. Ya en 1968 Aleksandrova et al. describían diferentes procedimientos para la

35

- lixiviación del Ge presente en cenizas de carbón [Aleksandrova, L.N.; Ruzinov, L.P.; Starostina, K.M.; El'khones, N.M.; Slobodchikova, R.I.; Ryzhova, T.G. (1968). *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*, 11(6), 148-52]. En un trabajo de Zagorodnyuk [Zagorodnyuk, A.V.; Magunov, R. L.; Stasenko, I. V. 5 (1973). *Zavodskaya Laboratoriya* 39(9), 1060-3] se describen las principales fases sólidas con Ge normalmente presentes en las cenizas de carbón y se estudia la solubilidad de los compuestos de Ge en diferentes disolventes. Un trabajo interesante en este sentido es el de Jandová, en el que se describen varios procedimientos utilizados para la recuperación del Ge presente en distintos 10 carbones checos [Jandová, J.; Vu, H.; Fecko, P. (2002). *Proceedings - Annual International Pittsburgh Coal Conference 19th 1075-1080*]. En la patente ZA 9800583 [Katabua, J.; Ritter, B. 1998], se describe un procedimiento para recuperar Ge, a partir de una ceniza de carbón, tratándola con ácido nítrico en caliente. En la patente EP 1408127 [Burgos, S.; Querol, X.; Font, O.; Lopez-Soler, A.; Plana, F.; 15 Espiell, F.; Chimenos, J.M.; Fernández, A.I., 2002] se describe la extracción de germanio y otros metales de la ceniza volante procedente de una central de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC). Esta patente presenta una gran novedad, ya que la recuperación del germanio se consigue exclusivamente con agua.
- 20 Como bien mencionan Lier y Dreisinger [Van Lier, R.J.M.; Dreisinger, D.B. (1995). *Sep. Processes Proc. Symp.* 203-24], en las soluciones acuosas industriales utilizadas para su recuperación, el germanio generalmente se presenta en cantidades traza junto a unas altas concentraciones de otros metales, tales como Zn, Cu o Fe. La separación del Ge de dichos metales supone un importante reto en 25 hidrometalurgia. Uno de los métodos utilizados tradicionalmente para recuperar el Ge a partir de soluciones acuosas es la extracción con solventes. Algunos autores han propuesto diferentes procedimientos para separar el germanio de soluciones acuosas mediante complejación y extracción con disolventes. Algunos de estos procedimientos se van a exponer a continuación, por orden cronológico, y en 30 función de los reactivos orgánicos utilizados:
1. Una familia de reactivos muy utilizada es la de los derivados de la 8-hidroxiquinoleína (oxina), reactivo utilizado por primera vez por Rudenko y Kovtun

[Rudenko, N.P.; Kovtun, L. V. (1963). *Tr. Komis. po Analit. Khim., Akad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim. i Analit. Kkim. 14* 209-17].

2. Las hidroxioximas, las cuales se describieron por primera vez en 1974 [De Schepper, A.; Van Peteghem, A., DE 2423355].

- 5 3. Algunos procedimientos recurren a aminas (secundarias o terciarias), junto a un complejante polihidroxilado del germanio. El primero de los trabajos publicados en este grupo es el que emplea pirocatequina y una amina terciaria, la trioctilamina [Andrianov, A.M.; Avlasovich, L.M. (1967). *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 12*(8), 2250-2]. El empleo del ácido tartárico (o bien del ácido cítrico) como complejante y
- 10 la trioctilamina como extractante se publica por primera vez en un trabajo de Pozharitskii et al. [Pozharitskii A.F.; Bobroskaya M.N.; Belousava E.M.; Skrylev L.D.; Strelsova E.A. (1973). *Zh. Neorg. Khim. 18, (9), 2482*].

Las hidroxioximas y los derivados de la 8-hidroxiquinoleína se han utilizado industrialmente, empleando para ello productos comerciales como LIX 63 (una

15 oxima de Henkel Corporation), LIX 26 (una 8-hidroxiquinoleína de Henkel Corporation) y Kelex 100 (una 8-hidroxiquinoleína de Sherex Chemical Company). Entre las múltiples referencias descritas de procesos que utilizan LIX o Kelex cabe señalar las siguientes: el trabajo de Metallurgie Hoboken-Overpelt [De Schepper, A.; Van Peteghem, A., US 3883634] que emplea una solución de LIX-63 en queroseno.

20 En la patente de Peñarroya de 1983 [Rouillard, D.; Cote, G.; Fossi, P.; Marchon, B., US 4389379] se utiliza Kelex-100 al 4% en queroseno con un 10% de octanol. Existe también una patente de De Schepper de 1984 [De Schepper A.; Coussement, M.; Van Peteghem, A., US 4432951] en la que la extracción de germanio se lleva a cabo con Kelex 100 o LIX 26.

- 25 La utilización de las aminas, unos extractantes baratos y manejables, se introduce como novedad en la patente de Asturiana de Zinc S.A. de 1989 [Menéndez, F.J.S.; Menéndez, F.M.S.; De La Cuadra, A.; Tamargo, F.A.; Lorenzo, L.P.; Valcárcel, M.R.; Fernández, V.A., US 4.886.648]. El proceso especificado en esta patente consiste en la extracción de germanio de soluciones débilmente ácidas a las que se añade
- 30 ácido tartárico (u otro ácido hidroxicarboxílico). Dicha solución se pone en contacto con una solución al 3% de una amina terciaria o secundaria en queroseno. Tras una

etapa de lavado con agua, se realiza la reextracción con una solución de hidróxido sódico que contiene unos 180 g/L.

Recientemente se ha descrito un método de extracción con solventes del Ge presente en cenizas de carbón, a partir de un licor ácido, tras complejación con ácido dihidroxámico en queroseno sulfonado [Li, X.; Liu, B.; Li, F.; Zhou, N.; Liu, G. (2000). *Xiandai Huagong*, 20(8), 34-36, 39]. Existe incluso una patente china de 1992 que presenta un proceso de extracción de Ge con ácido hidroxámico, que aplica a un lixiviado de ceniza de carbón, para obtener al final un GeO₂ crudo con un 60% de Ge [Fangyou, X.; Hongming, W.; Minli, M., CN 1058617].

10 Bevallard describe la formación de un compuesto complejo de Ge y catecol con una proporción Ge/ligando 1/3 [Bevallard, P. (1952). *Compt. rend.* 235 880-1], confirmándose posteriormente dicha proporción por otros autores como Antikainen y Malkonen [Antikainen, P.J.; Malkonen, P.J. (1959). *Suomen Kemistilehti B 32B 179-82*], quienes adjudican al compuesto una estructura de quelato. La estabilidad de los
15 complejos acuosos formados por Ge con ácidos carboxílicos (acético, salicílico, oxálico, cítrico, tartárico) y fenoles (fenol y catecol) ha sido investigada por Pokrovski y Schott [Pokrovski, G.S.; Schott, J. (1998). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(21/22), 3413-3428]. Los resultados muestran que el Ge forma complejos estables con los ácidos di y tricarboxílicos así como con los difenoles, como el
20 catecol.

Como se ha indicado anteriormente, en 1967 Andrianov y Avlasovich describen la extracción del complejo de Ge y catecol con trioctilamina diluida en queroseno a temperatura ambiente [Andrianov, A.M.; Avlasovich, L.M. (1967). *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 12(8), 2250-2]. El complejo se reextrae a continuación con
25 NaOH 0,5M. Las condiciones óptimas de la extracción según los autores se dan en el intervalo de pH 2-5, a partir de un medio sulfúrico. Los mismos autores estudian también la extracción con trioctilamina en queroseno del Ge a partir de soluciones sulfúricas que contienen catecol y/o oxalato [Andrianov, A.M.; Avlasovich, L.M. (1968). *USSR. Zhurnal Prikladnoi Khimii* 41(10), 2313-15].

30 Tras la publicación del trabajo de Andrianov, en la bibliografía aparecen otros trabajos que se refieren a la interacción de complejos de Ge y catecol con diferentes

bases y a su posible extracción. Este es el caso del trabajo que se refiere a la extracción del complejo de Ge y catecol con anilina [Sharkov, A.I.; Petrusha, E.A.; Perfil'ev, A.I.; Voevudskaya, S.V. (1970). *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)*, 36(4), 393-5]. El complejo se extrae en Cl_4C y se reextrae con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. El trabajo más completo en este sentido es el debido a Kurnevich [Kurnevich, G.I.; Loiko, E.M.; Vishnevskii, V.B. (1979). *Beloruss. Gos. Univ., Minsk, USSR. Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 24(7), 1925-30], que ha estudiado la extracción del complejo de Ge y catecol con diferentes aminas de distinta basicidad (octadecilamina, octadeciloctilamina y octadecildioctilamina).

- 10 El Ge puede ser precipitado como disulfuro a partir de una solución de ácido sulfúrico 6N, utilizando H_2S ; también es posible utilizar HCl, pero éste no es el ácido más indicado, por la posible formación de GeCl_4 . La solución debe estar saturada con ácido sulfhídrico, y se debe dejar al menos durante 12 h para que la precipitación ocurra casi completamente. Posteriormente, el GeS_2 se suele oxidar mediante tostación hasta GeO_2 [Banks, C.V.; Dale, J.M.; Melnick, L.M.; Musgrave, J.R.; Onishi, H.; Shell, H.R. (1962). *I.M. Kolthoff y P.J. Elving Eds.. Interscience publishers*].

La precipitación con taninos a partir de una solución ácida también se ha utilizado ampliamente, aunque junto al Ge coprecipitan el Sn, Zr, Ti, V, As y Fe, probablemente debido al gran volumen del complejo germanio-tanino. El precipitado resultante debe ser cuidadosamente quemado, ya que de lo contrario, podría perderse una gran cantidad de germanio (en forma de GeO).

No existe en la bibliografía consultada ninguna referencia de ningún método gravimétrico para la determinación de Ge basado en el complejo de Ge y catecol acoplado al bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB o CTMAB), o a cualquier otro compuesto de amonio cuaternario. Todas las referencias encontradas de Ge y CTAB se refieren a mejoras en el método de determinación espectrofotométrico de Ge con fenilfluorona y con sus derivados, un clásico método colorimétrico para la determinación de Ge. Las modificaciones del método clásico son consecuencia del trabajo de Shijo y Takeuchi [Shijo, Y.; Takeuchi, T. (1967). *Bunseki Kagaku*, 16(1),

6

51-4], quienes encontraron que el CTAB incrementa la sensibilidad y la velocidad de la reacción entre el Ge y la fenilfluorona.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

Figura 1.-

Esquema del proceso completo de lixiviación, extracción, reextracción y precipitación, y numeración de las corrientes caracterizadas en los ejemplos.

Figura 2.-

10 Análisis mineralógico mediante difracción de rayos X del producto final.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En el procedimiento objeto de la presente invención, el germanio se recupera a partir de cenizas de carbón mediante lixiviación con diferentes soluciones extractantes. El germanio disuelto de esta forma en una solución acuosa diluida se separa selectivamente de otros metales presentes en dicha solución, tales como: arsénico, antimonio, galio, magnesio, níquel, antimonio, zinc...etc, a pesar de ser la concentración de germanio en el lixiviado original inferior a algunos de ellos. Esta separación se realiza mediante una extracción líquido-líquido, utilizando un agente complejante y otro extractante. Además de la separación de impurezas, este método consigue alcanzar un grado de concentración en la solución final de germanio de unas 100 veces, con respecto a la solución original. Finalmente, el germanio presente en la solución concentrada final se recupera en forma sólida, tras su precipitación con un compuesto de amonio cuaternario en presencia de catecol, calcinándose a continuación el precipitado resultante. El sólido finalmente obtenido es un producto de germanio comercializable (principalmente óxido de germanio hexagonal). La precipitación del germanio mediante la adición de este compuesto de amonio cuaternario se puede realizar a partir de cualquier solución que contenga germanio, incluso desde soluciones muy diluidas (p.e. el propio lixiviado de las cenizas del carbón, antes de la extracción con disolventes). Tras la calcinación, se obtiene un producto sólido prácticamente libre de impurezas y compuesto en más de un 75% por óxido de germanio.

La invención se refiere a un procedimiento para la recuperación del germanio presente en cenizas volantes generadas en centrales térmicas de carbón, y en general en cenizas procedentes de cualquier proceso termoquímico (combustión o gasificación) del carbón o de mezclas del carbón con otro combustible, en adelante cenizas CV. Dicho procedimiento comprende primero la solubilización del Ge, tras someter dichas cenizas CV a procedimientos estándar de lixiviación en medio acuoso, posteriormente la concentración de dicho elemento y su separación de otros elementos que acompañan al Ge en el proceso de lixiviación de la ceniza, y finalmente la precipitación del Ge en solución mediante la adición de un compuesto de amonio cuaternario. El precipitado ha de tostarse para obtener un sólido compuesto principalmente por GeO_2 y prácticamente libre de impurezas. La precipitación permite también la obtención de un sólido comercializable de germanio, a partir de soluciones muy diluidas del elemento. Esta invención proporciona un proceso efectivo para la separación selectiva del germanio de soluciones acuosas que contienen alguno de los siguientes metales: cinc, cadmio, cobre, galio, indio, hierro antimonio y arsénico.

Aunque la invención se describe en referencia específica a soluciones obtenidas al lixiviar cenizas de carbón que contienen germanio con agua, con ácidos o con bases, se entiende que el procedimiento descrito también es adecuado para la recuperación de germanio de otras soluciones acuosas que lo contienen. Esta invención se refiere a un procedimiento para la recuperación selectiva del germanio contenido en las CV mediante lixiviación de las mismas, extracción líquido-líquido y precipitación del Ge de la solución concentrada, para obtener un GeO_2 crudo de gran pureza.

Para conseguir la extracción del Ge con solventes, se utiliza un agente complejante (la pirocatequina o catecol, CAT) y un agente extractante (una amina, como p.e la trioctilamina TOA, o un compuesto de amonio cuaternario) disuelto en un solvente orgánico adecuado (p.e queroseno o éter de petróleo en el caso de TOA). Tras una etapa o varias etapas de extracción, la solución orgánica se reextrae con una solución de hidróxido sódico, una solución de ácido o incluso una solución de carbonato amónico. En el proceso de extracción, el volumen de la solución orgánica

8

puede disminuir con respecto al de la solución acuosa original (L1), por lo que, al tiempo que se separa de interferencias, la concentración de germanio en disolución va aumentando.

5 A partir del extracto de germanio (L3), se puede recuperar este metal en forma de óxido mediante la adición de un exceso de catecol (si fuese preciso) y un compuesto de amonio cuaternario (como por ejemplo bromuro de cetiltrimetil amonio, CTAB). Tras un ajuste de pH, se forma un precipitado que, una vez tostado a una temperatura superior a 500°C, produce un sólido compuesto mayoritariamente por óxido de germanio.

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las cenizas generadas en la combustión o en la gasificación de un carbón rico en Ge constituyen el material de partida para la recuperación del germanio. La invención proporciona un procedimiento para la recuperación de Ge a partir de cenizas CV que comprende las etapas de (ver Figura 1): 1) Lixiviación de las CV, 2) 15 Extracción con solventes y 3) Precipitación de Ge. Cada una de las etapas anteriores consta de los siguientes pasos:

Lixiviación de las cenizas volantes (CV)

20 La lixiviación de las cenizas CV tiene lugar con un agente extractante, seleccionado entre agua, una disolución acuosa de un ácido o una disolución acuosa de una base, para solubilizar la mayor parte del Ge contenido en dichas cenizas; a continuación se separan las fases existentes en la suspensión resultante del paso anterior, en una fase sólida (CVH) y una fase líquida (L1) que contiene el Ge; y por último se recupera el Ge de dicha fase líquida (L1).

25 La lixiviación se puede realizar mediante métodos convencionales, en unas condiciones que pueden variar dentro de unos intervalos amplios. En una realización particular, la lixiviación de las cenizas CV se puede realizar a una temperatura comprendida entre 10°C y 90°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 6 y 24 horas, con una relación líquido / sólido comprendida entre

1 y 10 (1 a 10 L de agente extractante por kg de cenizas a lixiviar), dependiendo del contenido en Ge de la ceniza, y de la concentración del mismo que se desee alcanzar en el lixiviado (L1). La lixiviación puede realizarse en cualquier recipiente
 5 adecuado, por ejemplo, un reactor cerrado o abierto, opcionalmente provisto de medios de agitación y calefacción. Tras la lixiviación de las cenizas se obtiene una suspensión que contiene una fase sólida y una fase líquida que se pueden separar mediante métodos y técnicas convencionales, por ejemplo, mediante el empleo de un filtro prensa, un filtro rotatorio de vacío, o mediante centrifugación, lavando
 10 opcionalmente la fase sólida para aumentar el rendimiento de la extracción.

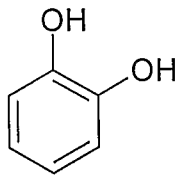
En la segunda etapa del procedimiento se produce la complejación y extracción del Ge contenido en una disolución acuosa débilmente ácida mediante extracción con solventes, utilizando el catecol (CAT) como reactivo complejante y un agente extractante (como p.e. trioctilamina -TOA).

15 Si la solución acuosa de partida no tiene la acidez adecuada, se añade una pequeña cantidad de ácido sulfúrico (hasta conseguir un pH entre 2 y 4), y una cierta cantidad de catecol (empleando un exceso molar de 10–30 veces sobre la cantidad de Ge). El catecol es una molécula con la siguiente estructura:

20

Estructura del catecol

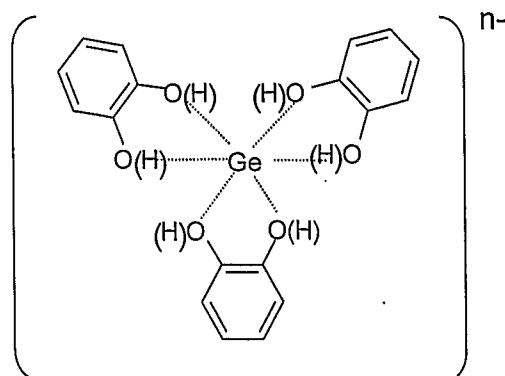
De acuerdo con la bibliografía, el germanio forma un complejo de tipo quelato muy



estable, con tres moléculas de catecol, posiblemente hexacoordinado de la forma:

Estructura del complejo germanio-catecol

25



A pesar de la proporción Ge:CAT en el complejo, se ha comprobado que el método requiere un exceso considerable de agente complejante, con un exceso molar mayor de 10. Tras mezclar bien el lixiviado L1 con el catecol, la solución resultante se pone en contacto con una solución de una amina grasa (p.e. trioctilamina), o un compuesto de amonio cuaternario (AC) en el disolvente adecuado (p.e. queroseno) al 0,5–3 % vol. La mezcla se agita durante 5–10 minutos y se separan las fases por decantación. La solución acuosa queda exenta prácticamente de germanio, mientras que el resto de los metales permanece en la solución acuosa.

La fase orgánica queda cargada de germanio, posiblemente en forma de complejo Ge-CAT-Amina (o GE-CAT-AC).

A continuación se produce la reextracción rompiendo el complejo con una solución de hidróxido sódico, una disolución de HCl, H₂SO₄ o HNO₃ o incluso una disolución de (NH₄)₂CO₃.

Una de las ventajas del método de extracción con solventes propuesto reside en la posibilidad de elegir el proceso de reextracción en medio ácido o en medio básico, y la concentración del agente reextractante, según sea el procedimiento de recuperación de Ge de la solución concentrada que se vaya a utilizar.

En la reextracción puede concentrarse el germanio, utilizando un volumen de solución reextractante menor que el de la fase orgánica. Además, se puede reutilizar la solución reextractante, de forma que la concentración conseguida puede ser mucho mayor.

Por lo que se refiere a los equipos utilizados para la extracción y para la reextracción, son suficientes equipos mezcladores-sedimentadores de un tamaño adecuado.

Varias rutas conocidas de extracción líquido-líquido requieren niveles importantes de ácido en la solución acuosa para ser eficaces. En este caso, el método es adecuado para soluciones ligeramente ácidas y neutras, en un amplio intervalo de pH. Además, la fase orgánica puede reutilizarse de nuevo en el proceso, pudiendo ser necesaria la adición de cierta cantidad de amina que se puede haber perdido en

la reextracción. Esta reutilización reduce los residuos generados en el procedimiento de recuperación de Ge. Otra ventaja adicional procede del hecho de que el proceso tiene lugar a temperatura ambiente, sin necesidad de calentar en ninguna de las fases del mismo, cosa que le ocurre a alguno de los métodos de extracción con solventes más utilizados. Finalmente, también es una ventaja la rapidez de todo el proceso, tanto la extracción como la reextracción, y la facilidad para la separación de fases.

Los procesos de extracción y de reextracción se pueden hacer en varias etapas con un contacto entre las fases orgánica y acuosa en contracorriente. Esta operación está especialmente recomendada en el caso de la reextracción en medio ácido.

Una vez obtenida la solución concentrada de Ge, esta puede someterse directamente a un proceso de purificación y aislamiento del elemento, siguiendo un proceso que pasará por la destilación del GeCl_4 en medio ácido, o dicho elemento puede aislarse en forma sólida, siguiendo procedimientos bien descritos en la bibliografía, tales como la precipitación como sulfuro de germanio, o la precipitación en forma de tanato, por adición de tanino (ácido tánico) a la solución, previamente acidificada.

La presente invención proporciona un procedimiento novedoso de separación del Ge presente en el extracto concentrado (L3) que puede hacerse tras adición de CTAB y catecol, (esto último si fuese necesario), y ajuste del pH hasta el intervalo (pH 7-11), en el que se alcanza la máxima insolubilidad del complejo mixto Ge-CAT-CTAB, que precipitará. De esta forma, se separa la mayor parte del germanio de la solución, quedando unas aguas madres finales (fase acuosa residual, L4) con un bajo contenido de germanio y prácticamente libres de otros metales, lo que facilitará su vertido o su reutilización. La separación del Ge en forma sólida puede hacerse directamente, a partir del lixiviado L1, en las mismas condiciones descritas para el extracto concentrado L3. El precipitado se tuesta en un horno controlando la temperatura (en el rango 500-750°C) y el tiempo de tostación, de forma que se asegure la eliminación de la humedad y de la materia orgánica fija y volátil que pueda contener. El sólido obtenido tras la tostación presenta un alto contenido en óxido de germanio en forma cristalina.

Esta operación se realiza a temperatura ambiente en reactores provistos de agitación, cerrados o abiertos. El precipitado puede separarse del líquido L4 utilizando para ello cualquier equipo convencional, como un filtro prensa, rotatorio a vacío o mediante centrifugación. La tostación se puede realizar en cualquier horno que permita un control adecuado de la temperatura.

Como puede apreciarse, la invención proporciona un procedimiento para la recuperación del Ge de disoluciones diluidas que lo contienen, tras eliminación de interferencias, concentración y obtención de un producto sólido comercializable, lo que permite la valorización de residuos que contienen Ge, tales como las cenizas volantes.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y no deben ser considerados limitativos del alcance de la misma.

15 EJEMPLO 1

Etapa 1: Lixiviación de las CV

Diferentes muestras representativas de cenizas CV fueron sometidas a lixiviación con agua, a 25°C, durante diferentes tiempos de lixiviación (6, 12 y 24 horas) y distintas relaciones líquido/ceniza (2, 5 y 10), en un reactor cerrado provisto de mecanismos de agitación. El rendimiento medio obtenido, expresado como porcentaje de extracción del contenido de Ge originalmente presente en la ceniza, alcanza una cifra superior al 80%. En la Tabla 1 se recoge la composición del lixiviado de partida (L1, corriente 1), tras lixiviación con agua, a 25°C, durante 3 horas y con una relación solución extractante/ceniza = 5 L/kg, de una ceniza de gasificación GICC.

Tabla 1

Composición del lixiviado de partida (L1, corriente 1), tras lixiviación con agua, a 25°C, durante 3 horas y con una relación solución extractante/ceniza de 5 L/kg

13

Corriente 1 (L1) (mg/L)																	
Al	As	B	Ca	Co	Fe	Ge	K	Mg	Mo	Na	Ni	P	S	Sb	Si	V	Zn
< 0,50	10,50	1,81	21,69	0,14	< 0,10	24,83	25,02	9,67	0,38	12,37	27,86	0,87	34,94	7,32	6,15	0,60	< 0,10

Etapa 2: Extracción líquido-líquido de Ge

Se parte de 1000 mL de un lixiviado (L1) (ver Figura 1) con la composición que se describe en la Tabla 1. A dicha solución se le añaden 0,6 mL de ácido sulfúrico 2 N y 900 mg de catecol, y se agita bien.

La solución anterior se pone en contacto con un volumen cinco veces menor de una solución al 1% en volumen de triocilamina en queroseno. Tras agitar la mezcla vigorosamente durante 5 minutos, la mezcla se deja decantar para que se separen las fases. La fase acuosa se analiza y la composición de dicha solución se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Composición de la fase acuosa residual (L2), tras la extracción con queroseno del lixiviado L1

15

Corriente 2 (L2) (mg/L)																	
Al	As	B	Ca	Co	Fe	Ge	K	Mg	Mo	Na	Ni	P	S	Sb	Si	V	Zn
< 0,50	9,93	1,72	21,21	0,13	< 0,10	0,65	24,44	9,20	< 0,10	12,20	26,77	0,84	50,55	6,40	5,84	0,46	0,26

Dicha composición muestra como el germanio extraído supone un 97,4% del inicialmente presente en L1, mientras que el resto de elementos apenas cambia su concentración, es decir, apenas son extraídos, resultando la operación prácticamente específica para el Ge.

A continuación, la fase orgánica se pone en contacto con un volumen diez veces menor de una solución de hidróxido sódico 0,2 N. Tras agitar durante 5 minutos, se

14

separan las fases por decantación, y la solución de hidróxido sódico presenta ahora la composición que se indica en la Tabla 3.

Tabla 3

5 Composición de la solución alcalina obtenida tras la desorción del germanio (L3)

Corriente 3 (L3) (mg/L)																
Al	As	B	Ca	Fe	Ge	K	Mg	Mo	Na	Ni	P	S	Sb	Si	V	Zn
< 40,00	< 20,00	< 4,00	< 10,00	< 4,00	1104	< 40,00	< 10,00	18,00	4098	< 4,00	< 20,00	24,70	< 20,00	24,80	3,90	< 4,00

En este caso, el germanio reextraído supone un 88,9% del inicialmente presente en L1.

10 Etapa 3: Precipitación del Ge

Se parte de 200 mL de una solución de germanio procedente de la reextracción con una solución de NaOH 1 M (L3), cuya composición se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4

15 Composición de una solución diluida a partir de una solución alcalina obtenida tras la desorción del germanio

Solución diluida (mg/L)																
Al	As	B	Ca	Fe	Ge	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	Sb	Si	V	Zn
< 10,00	< 5,00	< 1,00	< 2,50	< 1,00	56,20	< 10,00	< 2,50	< 2,50	1889	< 1,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 1,00	< 1,00

A esta solución diluida se le añaden 100 mg de CTAB (proporción molar CTAB: Ge = 3,5) y 50 mg de CAT (proporción molar CAT:Ge = 6). Se deja evolucionar el precipitado durante 1h sin agitación y se filtra la solución utilizando un filtro sin cenizas. La composición del filtrado (corriente 4, L4) tras la precipitación se muestra en la Tabla 5.

20

15

Tabla 5

Composición del filtrado después de la adición de CTAB y CAT

Corriente 4 (L4) (mg/L)																
Al	As	B	Ca	Fe	Ge	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	Sb	Si	V	Zn
< 0,40	7,14	1,67	26,2	0,10	0,72	21,18	11,56	0,03	13,77	17,54	0,66	140,7	4,26	6,75	0,31	0,19

5 La composición de L4 muestra como el germanio precipitado supone un 98,7% del inicialmente presente en L3 (Tabla 4), mientras que la concentración del resto de elementos (excepto el Na) apenas varía, es decir, apenas precipitan, resultando la operación prácticamente selectiva para el Ge.

10 El precipitado se introduce en un horno-mufla y se calienta primero a 110 °C durante 2 h para asegurar la eliminación del agua contenida en él y posteriormente se somete a un programa de calentamiento en rampa que eleva la temperatura hasta 550 °C en una hora. Una vez alcanzados los 550°C, se mantiene esta temperatura durante otra hora. A continuación se incrementa la temperatura hasta 750 °C durante una hora, temperatura a la que se deja el sólido durante otra hora más. En la Tabla 6 se muestra la composición del sólido obtenido tras la tostación (corriente 5).

15

Tabla 6

Composición del precipitado (S1) después de la adición de CTAB y CAT

Corriente 5 (S1)							
Componentes mayoritarios		Componentes minoritarios					
compuesto	%	elemento	mg/kg	elemento	mg/kg	elemento	mg/kg
GeO ₂	47,00	As	18	Hf	17	Ta	0,1
Al ₂ O ₃	0,40	B	218	Li	21	Th	0,8
CaO	1,60	Ba	51	Mo	2,0	Ti	91
Fe ₂ O ₃	0,20	Be	0,3	Nb	<0,01	Tl	0,1
K ₂ O	<0,20	Bi	6,3	Ni	41	U	0,2
MgO	0,10	Cd	1,0	Pb	98	V	14
MnO	<0,01	Co	1,0	Sc	7,0	W	3,0
Na ₂ O	2,60	Cr	36	Se	<0,01	Rb	3,0
P ₂ O ₅	<0,10	Cs	1,6	Sn	2,0	Y	5,0
SO ₃	0,20	Cu	99	Sb	3,0	Zn	338
TiO ₂	<0,10	Ga	4,0	Sr	37	Zr	182

EJEMPLO 2

Etapa 1: Lixiviación de Ge de las CV

En este ejemplo particular se parte de 4L de un lixiviado obtenido a partir de 1000 g de CV sometidas a lixiviación con 5L de agua durante 3h a temperatura ambiente, en un reactor cerrado provisto de agitación. Tras la lixiviación, la ceniza húmeda se separa del lixiviado utilizando un filtro de tipo rotatorio. La Tabla 7 recoge la composición del lixiviado obtenido.

10

Tabla 7

Composición del lixiviado (L1, corriente 1) tras lixiviación con agua a temperatura ambiente durante 3h utilizando una relación solución extractante/ceniza = 5 L/kg

Corriente 1 (L1) (mg/L)													
Elemento	Al	As	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Ge	K	Li	Mg
Concentración (mg/L)	< 0,50	13,22	2,41	< 0,05	28,31	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13	26,66	30,09	1,13	13,52
Elemento	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sr	Ti	V	Zn
Concentración (mg/L)	0,10	0,30	15,09	17,28	1,54	< 0,25	49,35	20,45	19,77	< 0,05	< 0,13	0,24	0,36

15

Etapa 3: Precipitación del Ge

A 4 L del lixiviado (corriente 1), cuya composición se describe en la Tabla 7, se le añaden 2,184 g de CAT (proporción molar CAT:Ge = 13,5) y 1,785 g de CTAB (proporción molar CTAB:Ge = 4), y se ajusta el pH a 7 con una solución de NaOH 4M. La adición de los reactivos se realiza en un reactor con agitación hasta la disolución completa de los reactivos en el lixiviado. Tras el ajuste del pH, se forma un precipitado que se filtra utilizando un filtro sin cenizas. La composición del filtrado (corriente 4) se muestra en la Tabla 8.

25

17

Tabla 8

Composición del filtrado después de la adición directa de CTAB y CAT a un lixiviado (L1)

Corriente 4 (L4) (mg/L)													
Elemento	Al	As	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Ge	K	Li	Mg
Concentración (mg/L)	< 0,50	13,11	2,49	< 0,05	28,17	0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13	1,10	30,44	1,14	13,40
Elemento	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sr	Ti	V	Zn
Concentración (mg/L)	0,10	< 0,25	31,93	17,29	1,58	< 0,25	41,10	18,79	20,10	0,04	< 0,13	< 0,13	0,58

- 5 Se puede ver que la precipitación del germanio ocurre casi totalmente (supone un rendimiento del 90,1%). Si se comparan las concentraciones de todos los elementos analizados en el lixiviado (L1) y en el residuo acuoso (L4), se puede ver que aunque hay otros elementos que han precipitado junto con el germanio, como As, Ca, Ge, Mg, Mo, S, Sb y V, todos ellos lo hacen en mucha menor proporción.
- 10 El precipitado se lava con agua destilada y se introduce en un horno-mufla y se calienta primero a 110 °C durante 2 h, para asegurar la eliminación del agua. Posteriormente se somete a un programa de calentamiento en rampa que eleva la temperatura hasta 750 °C en dos horas. Una vez alcanzados los 750°C, se mantiene esta temperatura durante cinco horas más. En la Tabla 9 se muestra la
- 15 composición del sólido obtenido tras la tostación (corriente 5).

20

25

18

Tabla 9

Composición del precipitado (S1) después de la adición directa de CTAB y CAT (corriente 5)

Corriente 5 (S1) (mg/L)					
Componentes mayoritarios		Componentes minoritarios			
compuesto	%	elemento	mg/kg	elemento	mg/kg
GeO ₂	75,00	As	323	Nb	2,8
Al ₂ O ₃	2,20	B	69	Pb	289
CaO	0,70	Ba	39	Rb	29
Na ₂ O	< 0,10	Be	1,5	Sc	0,8
K ₂ O	< 0,20	Bi	---	Se	6,3
MgO	0,10	Cd	17	Sn	4,1
MnO	0,004	Co	12	Sr	25,3
TiO ₂	0,05	Cr	199	Ta	<0,001
SO ₃	< 0,10	Cs	12,7	Th	1,3
P ₂ O ₅	< 0,10	Cu	94	U	1,3
Fe ₂ O ₃	1,00	Ga	235	W	4956
Mo ₂ O ₃	1,60	Hf	0,5	Y	10,5
NiO	0,20	Li	28	Zn	931
Sb ₂ O ₅	3,00			Zr	64
V ₂ O ₅	1,50				

5

En la Figura 2 se muestra un difractograma del sólido obtenido (S1), tras la precipitación del germanio y tostación del precipitado a partir del lixiviado (L1).

El análisis mineralógico del precipitado muestra la presencia mayoritaria de óxido de Ge hexagonal, con trazas de oxido de germanio tetragonal. No existe ningún otro mineral ni interferencia presente. Esto muestra que se trata de un sólido cristalino de gran pureza, lo que facilita su comercialización.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de un producto sólido de germanio a partir del Ge presente en cenizas de carbón, caracterizado porque comprende:
 - 5 a) lixiviación de las cenizas con un agente extractante, seleccionado entre agua, disolución acuosa de un ácido ó de una base, obteniéndose, tras filtración de la suspensión resultante, una fase líquida L1 que contiene el Ge y la ceniza húmeda (CVH)
 - b) complejación del Ge contenido en la fase líquida L1 por adición de un exceso
10 molar de catecol (CAT) con respecto al Ge, comprendido entre 10 y 30, y ajustando el pH entre 1-6.
 - c) extracción del Ge en forma de complejo con catecol mediante el contacto de la solución acuosa con diferentes volúmenes de una fase orgánica en una relación de volúmenes fase acuosa/fase orgánica desde 1/1 hasta 10/1.
 - 15 d) reextracción del Ge del extracto orgánico con una solución acuosa ácida ó básica, a temperatura ambiente, obteniéndose un extracto concentrado de Ge, L3, y una fase orgánica prácticamente libre de Ge.
 - e) precipitación del Ge presente en el extracto L3, tras adición de catecol como agente complejante y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB ó CTMAB), ó un
20 compuesto de amonio cuaternario similar como agente precipitante, obteniéndose un sólido rico en Ge y una solución residual.
 - f) lavado con agua del sólido rico en Ge, calentamiento en un horno a 105°C durante al menos 1h, para eliminar la humedad del mismo, y calcinación a una temperatura comprendida entre 700-900°C, durante un período de 3-6h, obteniéndose un sólido
25 crudo compuesto por GeO₂ hexagonal, con bajos niveles de impurezas.
2. Procedimiento para la recuperación de un producto sólido de Ge a partir del Ge presente en cenizas de carbón según reivindicación 1, caracterizado porque la fase orgánica de la extracción contiene una amina primaria, secundaria o terciaria que

20

posea más de 8 átomos de carbono, estando la amina disuelta en un rango de concentraciones comprendido entre 0,5 y 3% vol.

3. Procedimiento para la recuperación de un producto sólido de Ge a partir del Ge presente en cenizas de carbón según reivindicación 1, caracterizado porque la reextracción del Ge se realiza poniendo en contacto la fase orgánica con un volumen menor de una disolución de NaOH cuya concentración sea mayor que 0,1 M, ó una disolución de un ácido, cuya concentración sea mayor que 0,5 M ó una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, cuya concentración sea mayor de 0,5 M.

4. Procedimiento para la recuperación de un producto sólido de Ge a partir del Ge presente en cenizas de carbón según reivindicación 1, caracterizado porque la reextracción del Ge se realiza poniendo en contacto la solución acuosa con diferentes volúmenes de una fase orgánica, en un rango de razón de volúmenes fase reextractante/fase orgánica desde 1/1 hasta 1/10.

5. Procedimiento para la recuperación de un producto sólido de Ge a partir del Ge presente en cenizas de carbón según reivindicación 1, caracterizado porque el Ge presente en el extracto L3 o en el lixiviado original L1 se recupera en forma sólida mediante la adición de CAT y CTAB en una proporción molar Ge/CAT/CTAB mayor de 1/3/3 y ajuste del pH dentro del rango 7-11.

20

25

30

35

Figuras

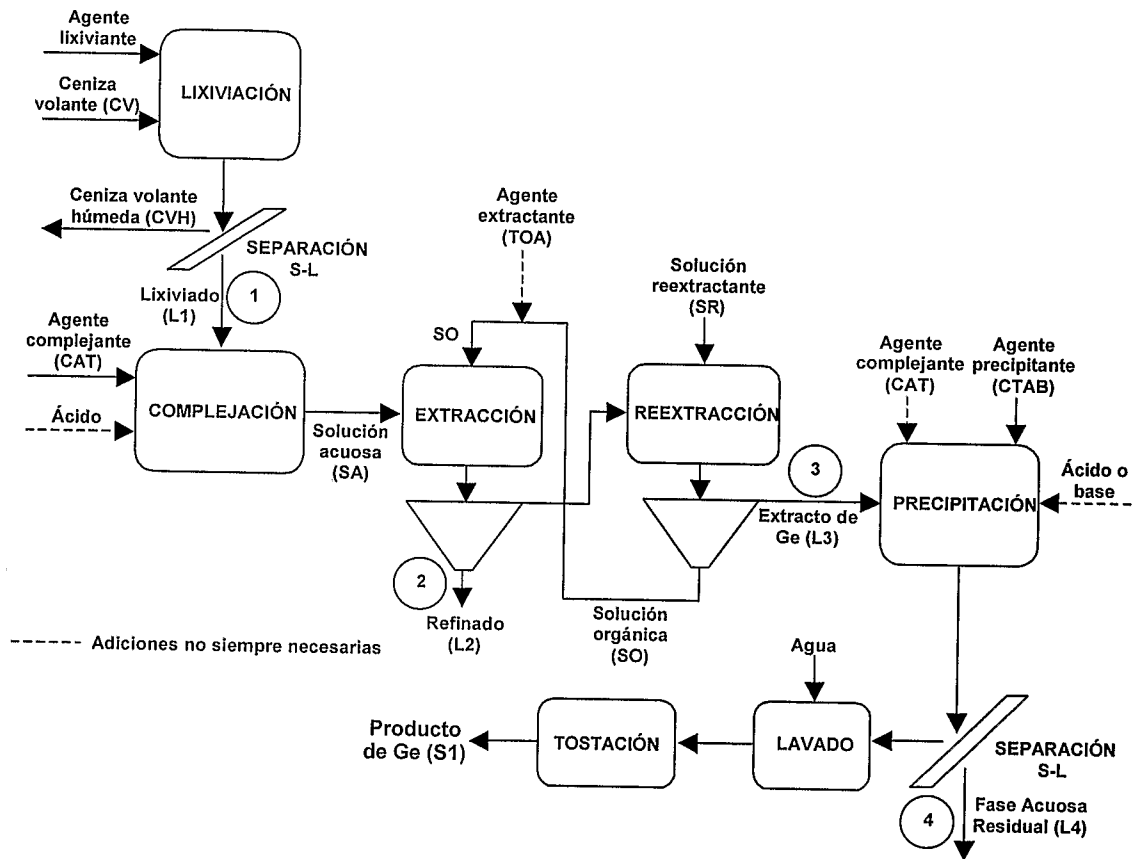


Figura 1

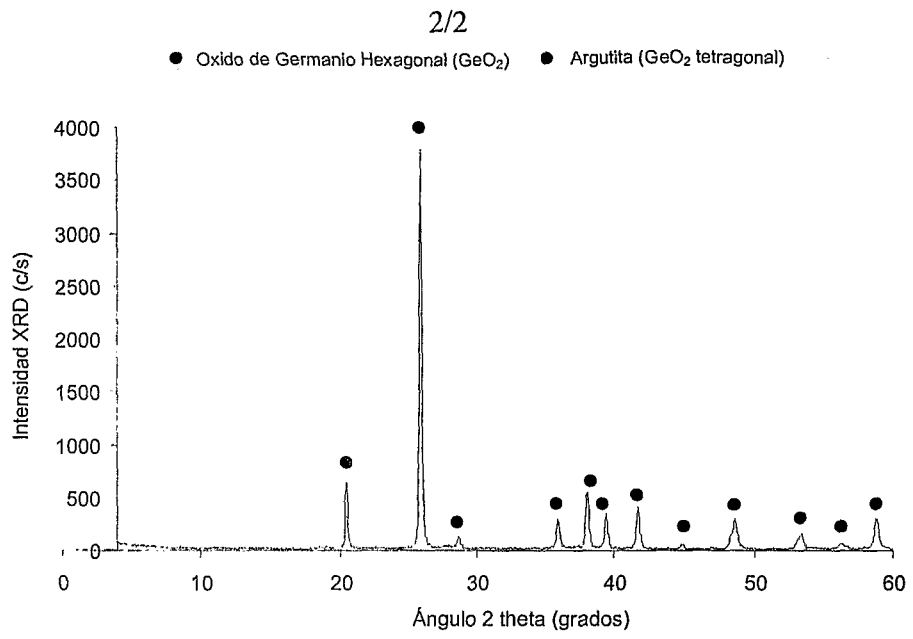


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2007/000397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

OEPMPAT, EPODOC, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ES 2178612 A1 (ELCOGAS S A) 16.12.2002, column 1, lines 9-11; column 3, lines 21-34; column 4, lines 41-46;	1-5
A	ES 2004642 A6 (ASTURIANA DE ZINC SA) 16.01.1989, column 3, lines 40-67; column 4, lines 5-9;	1-5
A	WO 9808585 A1 (GEOCHEM TECHNOLOGIES INC) 05.03.1998, page 2, lines 24-31; page 5, lines 21-29;	1-5
A	WO 2006033535 A1 (SEUNG KEUN KU ; PARK YOUNG MAN ; LEE JANG YOUNG) 30.03.2006, page 3, paragraph [16]; page 4, paragraph [25];	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2007 (22.10.2007)

Date of mailing of the international search report

(29/10/2007)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

E. Usero Sánchez

Telephone No. +34 91 34395528

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2007/000397

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2178612 AB	16.12.2002	WO 02099145 A	12.12.2002
		EP 1408127 AB	14.04.2004
		AT 281539 T	15.11.2004
		DE 60201840 D	09.12.2004
		DE 60201840 T	08.12.2005
ES 2004642 A	16.01.1989	NO 882638 A	16.01.1989
		NO 180295 B	16.12.1996
		NO 180295 C	26.03.1997
		FI 882395 A	16.01.1989
		FI 91086 B	31.01.1994
		FI 91086 C	10.05.1994
		EP 0299901 AB	18.01.1989
		AU 1613088 A	19.01.1989
		CN 1030562 A	25.01.1989
		CN 1020711 C	19.05.1993
		JP 1024018 A	26.01.1989
		JP 5056288 B	19.08.1993
		JP 1844832 C	25.05.1994
		BR 8802757 A	08.02.1989
		US 4886648 A	12.12.1989
		YU 105288 A	30.04.1990
		AU 598671 B	28.06.1990
		IN 171952 A	20.02.1993
		AT 92894 T	15.08.1993
		MX 170525 B	30.08.1993
		DE 3883103 D	16.09.1993
DE 3883103 T	03.02.1994		
CA 1335756 C	06.06.1995		
KR 950013190 B	25.10.1995		
WO 9808585 A	05.03.1998	AU 4184297 A	19.03.1998
WO 2006033535 A	30.03.2006	KR 20060026377 A	23.03.2006
		CN 1762826 A	26.04.2006
		US 2007095170 A	03.05.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2007/000397

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 7/02 (2006.01)

C22B 41/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES 2007/000397

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

OEPMPAT, EPODOC, CA

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	ES 2178612 A1 (ELCOGAS S A) 16.12.2002, columna 1, líneas 9-11; columna 3, líneas 21-34; columna 4, líneas 41-46;	1-5
A	ES 2004642 A6 (ASTURIANA DE ZINC SA) 16.01.1989, columna 3, líneas 40-67; columna 4, líneas 5-9;	1-5
A	WO 9808585 A1 (GEOCHEM TECHNOLOGIES INC) 05.03.1998, página 2, líneas 24-31; página 5, líneas 21-29;	1-5
A	WO 2006033535 A1 (SEUNG KEUN KU ; PARK YOUNG MAN ; LEE JANG YOUNG) 30.03.2006, página 3, párrafo [16]; página 4, párrafo [25];	1-5

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

22 Octubre 2007 (22.10.2007)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

29 de octubre de 2007 (29/10/2007)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado
E. Usero Sánchez

Nº de teléfono +34 91 34395528

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES 2007/000397

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES 2178612 AB	16.12.2002	WO 02099145 A EP 1408127 AB AT 281539 T DE 60201840 D DE 60201840 T	12.12.2002 14.04.2004 15.11.2004 09.12.2004 08.12.2005
ES 2004642 A	16.01.1989	NO 882638 A NO 180295 B NO 180295 C FI 882395 A FI 91086 B FI 91086 C EP 0299901 AB AU 1613088 A CN 1030562 A CN 1020711 C JP 1024018 A JP 5056288 B JP 1844832 C BR 8802757 A US 4886648 A YU 105288 A AU 598671 B IN 171952 A AT 92894 T MX 170525 B DE 3883103 D DE 3883103 T CA 1335756 C KR 950013190 B	16.01.1989 16.12.1996 26.03.1997 16.01.1989 31.01.1994 10.05.1994 18.01.1989 19.01.1989 25.01.1989 19.05.1993 26.01.1989 19.08.1993 25.05.1994 08.02.1989 12.12.1989 30.04.1990 28.06.1990 20.02.1993 15.08.1993 30.08.1993 16.09.1993 03.02.1994 06.06.1995 25.10.1995
WO 9808585 A	05.03.1998	AU 4184297 A	19.03.1998
WO 2006033535 A	30.03.2006	KR 20060026377 A CN 1762826 A US 2007095170 A	23.03.2006 26.04.2006 03.05.2007

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C22B 7/02 (2006.01)

C22B 41/00 (2006.01)